

⑫ 公開特許公報(A)

平4-149207

⑮ Int. Cl.⁵C 08 F 8/00
2/00
2/38
8/32

識別記号

MFX
MCY
MCJ
MHL

庁内整理番号

8016-4 J
7107-4 J
8215-4 J
8016-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)5月22日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全10頁)

⑭ 発明の名称 カルボキシル基またはその塩末端テレケリックポリマーの製法

⑯ 特 願 平2-274979

⑰ 出 願 平2(1990)10月12日

⑱ 発 明 者 松 永 俊 明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 吉 田 雅 年 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 名 村 一 郎 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 泉 林 益 次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

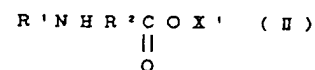
⑳ 出 願 人 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

明 細 書

ルボキシル基またはその塩末端テレケリック
ポリマーの製法。

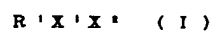
1 発 明 の 名 称

カルボキシル基またはその塩末端テレケリック
ポリマーの製法

2 置 換 反 応 が ハ ロ ゲ ン 末 端 テ レ ケ リ ッ ク ポ リ
マ ー と、 一 般 式 (Ⅱ)

2 特 許 請 求 の 範 囲

1 一 般 式 (Ⅰ)



(式中、R¹はC₁～C₆の2価の炭化水素基、
X¹およびX²はそれぞれ独立して臭素または
ヨウ素である。)で表されるハロゲン化合物
(a)、および重合開始剤(b)の存在下、該
ハロゲン化合物(a)に対して0.01～1
0倍モル量の重合性単量体(c)を重合して
ハロゲン末端テレケリックポリマーを得、つ
いで該ハロゲン末端テレケリックポリマーの
末端基を置換反応を利用してカルボキシル基
またはその塩に変換することを特徴とするカ

(式中R¹は水素または置換基を有してもよいC
1～C₆のアルキルまたはアルケニル基、あ
るいは置換基を有してもよいフェニル基、R
²はC₁～C₆の2価の炭化水素基、X¹は水素
またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属、
またはアンモニウムイオンである。)

で表されるカルボキシル基含有アミン化合物
(d)との反応である請求項1記載の製法。

3 カ ル ボ キ シ ル 基 含 有 ア ミ ン 化 合 物 (d) が
2 級 ア ミ ン 化 合 物 で あ る 請 求 項 2 記 載 の 製 法。4 置 換 反 応 が ハ ロ ゲ ン 末 端 テ レ ケ リ ッ ク ポ リ
マ ー と、 ジ カ ル ボ ン 酸 塩 化 合 物 (e) と の 反
応 で あ る 請 求 項 1 記 載 の 製 法。

5 ジ カ ル ボ ン 酸 塩 化 合 物 (e) が カ ル ボ ン 酸

とカルボン酸塩を 1 つずつ有している化合物である請求項 4 記載の製法。

6 重合性単量体 (c) がアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルを含んでなる請求項 1 記載の製法。

7 ハロゲン化合物 (a) がヨウ素化合物である請求項 1 記載の製法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、それ自身末端反応性基を有する重合体として、ポリエステル樹脂、硬化剤、架橋剤、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として大変有用であると共に、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、オキサゾリニル基、アジリジニル基などの各種末端テレケリックポリマーなどに容易に変換が可能であるカルボキシル基またはその塩末端テレケリックポリマーの製法に関するものである。

工業的に合成することが容易ではなく、一部ポリブタジエンのテレケリックポリマーが知られているが、これはポリエーテル系、ポリエステル系のテレケリックポリマーの欠点を十分に解消したものではない。特に、ポリエーテル系およびポリエステル系テレケリックポリマーの持つ欠点はアクリル系テレケリックポリマーにより解決すると考えられるが、アクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類などの極性重合性単量体を用いるテレケリックポリマーの工業的製法は現在まだ確立されていないのが現状である。

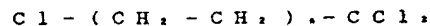
塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子は反応性に富む官能基であり、このようなハロゲン原子を重合体の両末端に有するハロゲン末端テレケリックポリマーを中間体とし、末端ハロゲン原子のカルボキシル基含有アミン化合物やジカルボン酸塩化合物などとの置換反応を利用することにより末端にカルボキシル基またはその塩を有するテレケリックポリマーを容易に合成することが可能である。

(従来技術および本発明が解決しようとする問題点)

テレケリックポリマーは理想的にはその両末端に各 1 つずつの官能基を有しており、そのためポリウレタン樹脂やエポキシ樹脂などの各種樹脂原料として用いた場合、材料の物性を損なう未反応物がなく確実に樹脂構造のなかに組み込まれ、かつ、反応点間(架橋点間)距離が一定となり均一な構造をつくるため、テレケリックポリマー自身も特徴を充分に発揮させることができるという大きな利点をもつ。そのため、各種樹脂、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として非常に有用である。その中でもカルボキシル基末端テレケリックポリマーは、ポリエステル樹脂およびエポキシ樹脂などの硬化剤の原料として工業的にも非常に有用である。現在、工業的に利用されているテレケリックポリマーとしてはポリエーテル系、ポリエステル系などが一般的であるが、耐熱性、耐水性の悪さなどが欠点として残されている。一方、ビニル系テレケリックポリマーは

重合体の両末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体をつくる手法として従来より、四塩化炭素などを連鎖移動剤とするテロメル化反応がある。

その代表的なものとして四塩化炭素を用いたエチレンの重合が挙げられる。この反応により得られた重合体は、



($n = 1 \sim 10$) という構造をしており、両末端にハロゲン原子を有しているがその末端ハロゲン原子の個数は 1 個、3 個と不均一であり、カルボキシル基含有アミン化合物やジカルボン酸塩化合物などとの置換反応を行っても、片方の末端にある 3 個のハロゲン原子のうち 1 個だけ反応したものの、2 個反応したものの、3 個とも反応したものと反応後の構造が不均一になり、理想的なテレケリックポリマーを合成することはできない。

本発明の目的は、それ自身末端反応性基を有する重合体として、ポリエステル樹脂、硬化剤、架橋剤、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として大変有用でありながら、合成が煩雑かつ困難

であったカルボキシル基またはその塩末端テレケリックポリマーをテロメル化反応により合成したハロゲン末端テレケリックポリマーを中間体とし、その末端ハロゲン原子を置換反応を利用してカルボキシル基またはその塩に変換することにより、容易かつ安価に製造する方法を提供することにある。

(問題を解決するための手段および作用)

本発明者らは、1分子中に臭素および/またはヨウ素からなるハロゲン原子を2つ含む化合物、および重合開始剤の存在下、重合性単量体を重合させる方法により得られたハロゲン末端テレケリックポリマーの末端にある高反応性のハロゲン原子をカルボキシル基含有アミン化合物やジカルボン酸塩化合物などと置換反応を行うことにより、該重合性単量体がアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルなどの活性単量体などを含む場合においてもカルボキシル基またはその塩末端テレケリックポリマーを容易かつ安価に合成できる

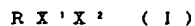
1, 6-ジブロモヘキサン、1, 7-ジブロモヘキサン、1, 8-ジブロモオクタン、1, 2-ジブロモエチレン、2, 3-ジブロモプロペン、ジヨードメタン、1, 1-ジヨードエタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 2-ジヨードエチレン、プロモヨードメタン、1-プロモ-2-ヨードエタン、などが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

これらのうちで、ジヨードメタン、1, 1-ジヨードエタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 2-ジヨードエチレンなどのヨウ素化合物は連鎖移動定数が大きく、テロメル化の効率がよく、生成するテレケリックポリマーの末端ハロゲン官能基数($\overline{Fn}(X)$)が高くなる(2.0に近づく)ので非常に好ましい。

また、本発明で用いられる重合性単量体(c)としては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、

ことを見だし、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は一般式(I)



(式中、RはC₁~C₆の2価の炭化水素基、X¹、X²はそれぞれ独立して臭素またはヨウ素である。)で表されるハロゲン化合物(a)、および重合開始剤(b)の存在下、該ハロゲン化合物(a)に対して0.01~10倍モル量の重合性単量体(c)を重合してハロゲン末端テレケリックポリマーを得、ついで該ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子を置換反応を利用してカルボキシル基またはその塩に変換することを経験とするカルボキシル基またはその塩末端テレケリックポリマーの製法に関するものである。

本発明に用いられる一般式(I)で表されるハロゲン化合物(a)としては、例えばジブロモメタン、1, 1-ジブロモエタン、1, 2-ジブロモエタン、1, 2-ジブロモプロパン、1, 3-ジブロモプロパン、1, 3-ジブロモブタン、1, 4-ジブロモブタン、1, 5-ジブロモペンタン、

アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-N, N-ジメチルアミノエチルおよびその4級塩、ポリエチレンオキサイドのモノアクリル酸エステルなどのアクリル酸エステル類; メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-N, N-ジメチルアミノエチルおよびその4級塩、ポリエチレンオキサイドのモノメタクリル酸エステルなどのメタクリル酸エステル類; マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル; フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル; スチレン、α-メチルスチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、スチレンスルホン酸などのスチレン誘導

体：マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性単量体類；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有重合性単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；ブタジエン、イソプレンなどのジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、アリルアルコールなどが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使用する事ができる。

これらのうちで、アクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類を用いると、ポリエーテル系およびポリエステル系テレケリックポリマーでは得られない良好な耐候性や耐水性を持ったテレケリックポリマーが得られるので、アクリル酸エステル類および／またはメタクリル酸エステル

類を必須に用いるのが好ましく、重合性単量体(c)中、50～100重量%の割合で用いるのがより好ましい。

重合性単量体(c)はハロゲン化合物(a)に対して0.01～10倍モルの量で用いなければならない。使用量が0.01倍モル未満となると、重合の進行が妨げられ重合率が低くなる。また、10倍モルを超えると連鎖移動が十分に起こらず、生成重合体の末端ハロゲン官能基数が低くなる。好ましくは、0.1～5倍モルの範囲である。

重合開始剤(b)は従来から重合性単量体のラジカル重合に用いられるものであれば制限なく使用することができる。その使用量は得られるテレケリックポリマーの性状に応じて広い範囲とすることができるが、ハロゲン化合物(a)/重合開始剤(b)のモル比が50～500の範囲となる量で用いるのが好ましい。該モル比が50未満では、ハロゲン化合物(a)への連鎖移動が不十分となり、得られるポリマーの末端ハロゲン官

能基数が減少したり、500を超えると重合の進行が妨げられ重合率が低下する場合がある。

重合に際して該ハロゲン化合物(a)、重合性単量体(c)、重合開始剤(b)以外に必要なに応じて溶剤を添加することは自由である。ただし、連鎖移動定数の大きい、例えば連鎖移動定数が 1×10^{-4} 以上の溶剤を多量に用いるのは、得られるポリマーの末端ハロゲン官能基数が減少するので好ましくない。重合温度は任意に選べるが、20～120℃が好ましく、20～80℃がさらに好ましい。そして、2分子停止が起こった際にも、不均化停止による重合体末端二重結合の生成を避け、再結合停止により末端ハロゲン官能基数を減少させることなく、ポリマーの両末端にハロゲン原子を効率よく導入するため、20～50℃が特に好ましい。

重合開始剤(b)の具体例としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジ

メチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、などのアゾ系開始剤；ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、第三ブチル過酸化ビバロイル、ジ第三ブチルパーオキサイド、などの過酸化系開始剤； Fe^{2+} /過酸化水素、過酸化水素/アスコルビン酸、過酸化ベンゾイル/ジメチルアニリンなどのレドックス系開始剤などが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使用する事ができるが、重合を低温で行う方がより好ましいため、これらの開始剤の中でも2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、イソブチルパーオキサイド、第三ブチル過酸化ビバロイル、レドックス系開始剤などがより好ましい。

本発明の方法においては、ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子を置換反応を利用してカルボキシル基またはその塩に変換する。

置換反応の種類は特に限定されないが、反応効率やテレケリックポリマーの主鎖や側鎖の切断を

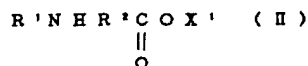
起こしにくい点で以下に示す置換反応が有利である。

1. カルボキシル基含有アミン化合物との置換反応

2. ジカルボン酸塩との置換反応

以下にそれぞれの置換反応について詳しく述べる。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子との置換反応に用いられる一般式(II)



(式中R¹は水素または置換基を有してもよいC₁~C₁₀のアルキルまたはアルケニル基、あるいは置換基を有してもよいフェニル基、R²はC₁~C₁₀の2価の炭化水素基、X¹は水素またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンである。)で表されるカルボキシル基含有アミン化合物(d)としては、グリシン、N-メチルグリシン、N-エチルグリシン、α-アラニン、N-メチル-α-アラニン、N-エチル-α

-2-アミノ-n-カブリン酸、N-エチル-2-アミノ-n-カブリン酸、11-アミノウンデカン酸、N-メチル-11-アミノウンデカン酸、N-エチル-11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、N-メチル-12-アミノドデカン酸、N-エチル-12-アミノドデカン酸、セリン、N-メチルセリン、N-エチルセリン、o-アミノ安息香酸、N-メチル-o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、N-メチル-m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、N-メチル-p-アミノ安息香酸、3-アミノ-2-ナフトエ酸、N-メチル-3-アミノ-2-ナフトエ酸、2-アミノ-5-クロロ安息香酸、4-アミノ-2-ヒドロキシ安息香酸、およびこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩などが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使うことができるが、カルボキシル基含有アミン化合物(d)が1級アミン化合物である場合、置換反応により生成したポリマー末端の2級アミノ基がさらにポリマー末端ハ

-アラニン、β-アラニン、N-メチル-β-アラニン、N-エチル-β-アラニン、2-アミノ酪酸、N-メチル-2-アミノ酪酸、N-エチル-2-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、N-メチル-4-アミノ酪酸、N-エチル-4-アミノ酪酸、2-アミノイソ酪酸、N-メチル-2-アミノイソ酪酸、N-エチル-2-アミノイソ酪酸、5-アミノ吉草酸、N-メチル-5-アミノ吉草酸、N-エチル-5-アミノ吉草酸、2-アミノペンタン酸、N-メチル-2-アミノペンタン酸、N-エチル-2-アミノペンタン酸バリン、N-メチルバリン、N-エチルバリン、6-アミノ-n-カブリン酸、N-メチル-6-アミノ-n-カブリン酸、N-エチル-6-アミノ-n-カブリン酸、ロイシン、N-メチルロイシン、N-エチルロイシン、イソロイシン、N-メチルイソロイシン、N-エチルイソロイシン、8-アミノ-n-カブリン酸、N-メチル-8-アミノ-n-カブリン酸、N-エチル-8-アミノ-n-カブリン酸、2-アミノ-n-カブリン酸、N-メチル

ロゲン原子と置換反応して起こる生成ポリマーの高分子量化(生成2級アミノ基の3級化)が起きる恐れがあるので、カルボキシル基含有アミン化合物(d)は2級アミン化合物であるほうが好ましい。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とカルボキシル基含有アミン化合物(d)の置換反応時のモル比は、カルボキシル基含有アミン化合物(d)がポリマー末端ハロゲン原子に対して等モル以上あればかまわないが、カルボキシル基含有アミン化合物(d)が1級アミン化合物である場合、置換反応により生成したポリマー末端の2級アミノ基がさらにポリマー末端ハロゲン原子と置換反応して起こる生成ポリマーの高分子量化(生成2級アミノ基の3級化)を避けるためには、カルボキシル基含有アミン化合物(d)がポリマー末端ハロゲン原子に対して過剰に存在したほうが好ましい。具体的には、ポリマー末端ハロゲン原子に対するカルボキシル基含有アミン化合物(d)の添加量は好ましくは3倍モル量

以上、より好ましくは10倍モル量以上である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とカルボキシル基含有アミン化合物(d)の置換反応時の溶媒にはとくに制限はないが、ハロゲン末端テレケリックポリマーおよびカルボキシル基含有アミン化合物(d)を反応中均一または均一に近い状態にできるものがよく、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど極性の高いものもしくはこれらの極性溶媒とH₂Oとの混合溶媒などが好ましい。

また、該置換反応に触媒や相間移動触媒などの添加物を用いるのは自由である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とカルボキシル基含有アミン化合物(d)の置換反応時の温度は任意に選べるが、50℃～150℃が好ましく、50℃～100℃がさらに好ましい。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子との置換反応に用いられるジカルボン酸

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とジカルボン酸塩化合物(e)の置換反応時のモル比は、ジカルボン酸塩化合物(e)がポリマー末端ハロゲン原子に対して等モル以上あればかまわないが、ジカルボン酸塩化合物(e)の両方のカルボン酸が塩になっている場合は特に、置換反応により生成したポリマー末端のカルボキシル(塩)基がさらにポリマー末端ハロゲン原子と置換反応して起こる生成ポリマーの高分子量化を避けるためには、ジカルボン酸塩化合物(e)がハロゲン原子に対して過剰に存在したほうが好ましい。具体的には、ポリマー末端ハロゲン原子に対するジカルボン酸塩化合物(e)の添加量は好ましくは3倍モル量以上、より好ましくは10倍モル量以上である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とカルボン酸塩化合物(e)の置換反応時の溶媒にはとくに制限はないが、ハロゲン末端テレケリックポリマーおよびジカルボン酸塩化合物(e)を反応中均一または均一に近い状態にで

塩化合物(e)としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカンジオン酸、トリデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、フタル酸、m-フタル酸、p-フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などのモノおよびジ、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使うことができるが、ジカルボン酸塩化合物(e)の両方のカルボン酸が塩になっている場合は特に、置換反応により生成したポリマー末端のカルボキシル(塩)基がさらにポリマー末端ハロゲン原子と置換反応して起こる生成ポリマーの高分子量化が起こる恐れがあるので、ジカルボン酸塩化合物(e)としては、カルボン酸とカルボン酸塩を1つずつ有している化合物が好ましい。

きるものがよく、具体的には、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど極性の高いもの、もしくはこれらの極性溶媒とH₂Oとの混合溶媒などが好ましい。ただし、アルコール類は競争的に置換反応を起こしエーテル結合を生成し末端官能基数を低下させる恐れがあるのであまり用いない方が好ましい。

また、該置換反応に触媒、相間移動触媒などの添加物を用いるのは自由である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とジカルボン酸塩化合物(e)の置換反応時の温度は任意に選べるが、20℃～100℃が好ましく、20℃～80℃がさらに好ましい。

テレケリックポリマーの末端官能基数は理想的には1分子中2.0個であるが、官能基が2.0より少なくとも工業的有用性が失われるものではなく、1分子中の平均末端水酸基官能基数が1.8程度より大きければほぼ理想的なものと同等の特性を発揮することができる。また、平均末端水酸基官能基数が1.5以上であれば多くの工業

分野で好ましく利用することができ、さらに、1. 0より大きいものであればある程度テレケリックポリマーとしての特徴を発揮することができ、工業的価値がある。

本発明のカルボキシル基またはその塩末端テレケリックポリマーは、その末端カルボキシル基またはその塩の反応性を利用して、ポリエステル樹脂、硬化剤、架橋剤、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として各種用途に用いることができるほか、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、オキサゾリニル基、アジリジニル基などの各種末端テレケリックポリマーなどに容易に変成することもでき、その応用範囲は極めて幅広いものである。

(発明の効果)

本発明は、それ自身ポリエステル樹脂など各種樹脂、エポキシ樹脂などの硬化剤、各種架橋剤、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として有用であり、またビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、オキサゾリニル基、アジリジニ

ル基などの各種末端テレケリックポリマーなどの前駆体としても利用でき、応用範囲が非常に広く、工業的に極めて有用なカルボキシル基またはその塩末端テレケリックポリマーを容易にかつ安価に製造できる方法である。本発明を用いることにより、これまで困難であったアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類などの極性重合性単量体も含めた幅広い重合性単量体から工業的に有利なラジカル重合を用いて容易かつ安価にカルボキシル基またはその塩末端テレケリックポリマーを製造することができるようになった。

(実施例)

以下に本発明の実施例を示すが、これらは例示の目的で挙げたもので本発明範囲を制限するものではない。また、以下において部、%はそれぞれ重量部、重量%を表す。

参考例1.

滴下ロート2個、攪拌機、窒素導入管、温度計

および還流冷却器を備えた4つ口フラスコにジヨードメタン500部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら43℃に加熱した。そこに、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)(V-70、和光純薬調製、以下V-70と記す)2.9部、ジオキサン200部からなる混合物およびアクリル酸ブチル246部を7時間かけて滴下した。滴下中は温度を41~45℃に保持し、さらに滴下終了後2時間同温度で攪はんを続け重合を終了させ、重合体(1)の溶液を得た。この時の固形分濃度より計算した重合率は100%であった。続いて、この重合体(1)の溶液を5mmHgに減圧し45~50℃に加熱することにより残存ジオキサン、ジヨードメタンを留去し、さらにエタノール/水系で再沈澱後、減圧下45℃で乾燥を行い得られた重合体(1)を精製した。精製後の重合体(1)の性状は、数平均分子量(\overline{M}_n)5100(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるヨウ素含有率4.9%、末端よう

素官能基数(Fn(I))2.0というものであった。

参考例2~5.

参考例1において重合性単量体、連鎖移動剤(ハロゲン化合物)および重合開始剤の種類、量を第1表に示した通りとする以外は参考例1と同様にして重合体(2)~(5)を得た。該重合体(2)~(5)の性状は第2表に示したようなものであった。

実施例1

還流冷却器を備えたフラスコ中に重合体(1)51部、テトラヒドロフラン200部、グリシン4.5部を仕込み、50℃で3時間、マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。反応後、エバポレーターで溶媒を除去した後、アセトン/H₂O系で再沈澱を2回行い、その後80℃で減圧乾燥を行うことにより重合体(1')を得た。該重合体(1')の性状は数平均分子量(\overline{M}_n)5200(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるヨウ素含有率0.0%、

末端COOH官能基数($\overline{F}_n(\text{COOH})$)2.0(ジオキサン溶媒中アルコール性KOHによる滴定により測定)というものであった。

実施例2～5

実施例1において置換反応に用いられるハロゲン末端テレケリックポリマーの種類、量、カルボン基含有アミン化合物の種類、量および反応温度、反応時間を第3表に示した通りとする以外は、実施例1と同様の操作を行い、重合体〔2'〕～〔5'〕を得た。該重合体〔2'〕～〔5'〕の性状は第4表に示したようなものであった。

実施例6

遠流冷却器を備えたフラスコ中に重合体〔1〕5.1部、テトラヒドロフラン200部、10%コハク酸モノナトリウム塩水溶液11.8部およびトリメチルベンジルアンモニウムクロライド1.0部を仕込み、60℃で12時間、マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。反応後、トルエンでポリマーを抽出し、0.1%水酸化ナ

シンの量を1.1部とする以外は実施例1と同様の操作を行い、重合体〔11'〕を得た。該重合体〔11'〕の性状は数平均分子量(\overline{M}_n)6500(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるヨウ素含有率0.0%、末端COOH官能基数($\overline{F}_n(\text{COOH})$)2.0(ジオキサン溶媒中アルコール性KOHによる滴定により測定)というものであった。

実施例12

実施例6において置換反応に用いられる10%コハク酸モノナトリウム塩水溶液の量を3.5部とする以外は、実施例6と同様の操作を行い、重合体〔12'〕を得た。該重合体〔12'〕の性状は数平均分子量(\overline{M}_n)5600(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるヨウ素含有率1.0%、末端COOH官能基数($\overline{F}_n(\text{COOH})$)1.6(ジオキサン溶媒中アルコール性KOHによる滴定により測定)というものであった。

比較参考例1.

トリウム水溶液で1回、イオン交換水で1回、0.1%塩酸水溶液で1回、最後にイオン交換水で3回洗浄を行った後、減圧下、80℃で乾燥を行うことにより重合体〔6'〕を得た。該重合体〔6'〕の性状は数平均分子量(\overline{M}_n)5100(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるヨウ素含有率0.2%、末端COOH官能基数($\overline{F}_n(\text{COOH})$)1.9(ジオキサン溶媒中アルコール性KOHによる滴定により測定)というものであった。

実施例7～10

実施例6において置換反応に用いられるハロゲン末端テレケリックポリマーの種類、量、ジカルボン酸塩化合物の種類、量および反応温度、反応時間を第5表に示した通りとする以外は、実施例6と同様の操作を行い、重合体〔7'〕～〔10'〕を得た。該重合体〔7'〕～〔10'〕の性状は第6表に示したようなものであった。

実施例11

実施例1において、置換反応に用いられるグリ

参考例1においてアクリル酸ブチルの量を24部とし、ジヨードメタン500部の代わりにジクロロメタン15900部(重合性単量体/ジクロロメタンのモル比は0.01)、V-70の量を144部(ジクロロメタン/V-70のモル比は400)、ジオキサンの量を300部とする以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体〔1〕を得た。該比較参考用重合体〔1〕の性状は第7表に示した通りであった。

比較参考例2.

参考例1においてジヨードメタン500部の代わりに1,12-ジプロモドデカン58400部(重合性単量体/1,12-ジプロモドデカンのモル比は0.01)、V-70の量を144部(1,12-ジプロモドデカン/V-70のモル比は400)、ジオキサンの量を300部とする以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体〔2〕を得た。該比較参考用重合体〔2〕の性状は第7表に示した通りであった。

比較参考例3.

参考例1においてジヨードメタンの量を34.3部(重合性単量体/ジヨードメタンのモル比は15)とし、初期、並にジオキサン500部を加えた以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体(3)を得た。該比較参考用重合体(3)の性状は第7表に示した通りであった。

比較参考例4.

参考例1においてジヨードメタンの量を62000部(重合性単量体/ジヨードメタンのモル比は0.0083)、V-70の量を179部(ジヨードメタン/V-70のモル比は400)とする以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体(4)を得た。該比較参考用重合体(4)の性状は第7表に示した通りであった。

比較例1

実施例1において重合体(1)51部の代わりに比較参考用重合体(1)1130部を用い、テトラヒドロフランの量を2000部とする以外は実施例1と同様の操作を行い比較重合体(1')を得た。該比較重合体(1')の性状は数平均

分子量(\overline{M}_n)120000(標準ポリスチレンによる換算値を用いたGPCにより測定)、元素分析による塩素含有率0.00%、末端COOH官能基数(\overline{F}_n (COOH))0.6(ジオキサン溶媒中アルコール性KOHによる滴定により測定)というものであった。

比較例2

実施例1において重合体(1)51部の代わりに比較参考用重合体(2)1020部を用い、テトラヒドロフランの量を2000部とする以外は実施例1と同様の操作を行い比較重合体(2')を得た。該比較重合体(2')の性状は数平均分子量(\overline{M}_n)110000(標準ポリスチレンによる換算値を用いたGPCにより測定)、元素分析による塩素含有率0.00%、末端COOH官能基数(\overline{F}_n (COOH))0.7(ジオキサン溶媒中アルコール性KOHによる滴定により測定)というものであった。

比較例3

実施例6において重合体(1)51部の代わりに

に比較参考用重合体(3)970部を用い、ジオキサンの量を2000部とする以外は実施例6と同様の操作を行い比較重合体(3')を得た。該比較重合体(3')の性状は数平均分子量(\overline{M}_n)99000(標準ポリスチレンによる換算値を用いたGPCにより測定)、元素分析によるヨウ素含有率0.00%、末端COOH官能基数(\overline{F}_n (COOH))0.6(ジオキサン溶媒中アルコール性KOHによる滴定により測定)というものであった。

第1表

参考例	重合性単量体	連鎖移動剤 (ハロゲン化合物)		重合開始剤		
		重量部	重量部		重量部	
2	スチレン	187	ジプロモメタン	313	第三ブチル過酸化 ビパロイル	3.1
3	アクリル酸 2-エチル ヘキシル スチレン	241 59	1, 2-ジ ヨードエタ ン	250	"	"
4	メタクリル 酸メチル スチレン アクリロニ トリル	94 99 10	ジプロモメ タン	650	第三ブチル過酸化 ビパロイル	3.3
5	メタクリル 酸メチル フェニルマ レイミド	95 151	ジヨードメ タン	500	"	"

第2表

重合体	重合率 (%)	数平均分子量 (VPOにより 測定)	ハロゲン含有率 (wt%)	末端ハロゲン官能基数 (原子/ポリマー1分 子)
(2)	98	61000*	0.24	1.8
(3)	98	9900	2.4	1.9
(4)	97	32000*	0.48	1.9
(5)	98	5600	4.4	1.9

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

第3表

重合体	ハロゲン末端テレ ケリックポリマー	カルボキシ基含有 アミン化合物		反応温度 (℃)	反応時間 (hr)
		重量部	重量部		
[2']	重合体(2)	61	β-アミノカ ルボン酸	50	3
[3']	重合体(3)	99	H-カテコール アミン	60	3
[4'] *	重合体(4)	96	p-アミノ カテコール	80	12
[5']	重合体(5)	56	セリン	60	3

* 反応後、精製の際に0.1%塩酸水溶液による洗浄を行いカルボン酸に変換した。

第4表

重合体	数平均分子量 (VPOにより 測定)	ハロゲン含有率 (wt%)	末端ハロゲン官能基数 (モル/ポリマー 1モル) **
[2']	62000*	0.01	1.7
[3']	10000	0.1	1.8
[4']	34000*	0.05	1.7
[5']	5600	0.1	1.9

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

** ジオキサン溶液中、アルコール性ROHによる測定により測定した。

第5表

重合体	ハロゲン末端テレ ケリックポリマー	ジカルボン酸塩 化合物		反応温度 (℃)	反応時間 (hr)
		重量部	重量部		
[7']	重合体(2)	61	5X'アミン/ カテコール 水溶液	80	9
[8']	重合体(3)	9.9	5X'アミン/ カテコール 水溶液	60	12
[9']	重合体(4)	32	5X'アミン/ カテコール 水溶液	60	12
[10']	重合体(5)	5.6	5X'アミン/ カテコール 水溶液	60	12

第6表

重合体	数平均分子量 (VPOにより 測定)	ハロゲン含有率 (wt%)	末端ハロゲン官能基数 (モル/ポリマー 1モル) **
[7']	60000*	0.02	1.6
[8']	11000*	0.3	1.7
[9']	34000*	0.02	1.8
[5']	5900	0.0	2.0

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

** ジオキサン溶液中、アルコール性ROHによる測定により測定した。

第7表

比較用 重合体	重合率 (%)	数平均分子量 (VPOにより 測定)	ハロゲン 含有率 (wt%)	末端ハロゲン 官能基数 (原子/ポリ マー1分子)	備 考
(1)	97	113000*	0.02	0.6	ハロゲン化合物 としてジクロロ メタン使用
(2)	98	102000*	0.05	0.7	ハロゲン化合物 として1,12- ジプロモドデ カン使用
(3)	99	97000*	0.09	0.7	重合性単量体/ ジヨードメタン のモル比が15
(4)	33	690	36.8	2.0	重合性単量体/ ジヨードメタン のモル比が0. 0083

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社